



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Here application of

Hiroya OKUMURA et al.

Docket No. 2001_1255A

Serial No. 09/950,081

Filed September 12, 2001

SEPARATOR FOR SOLID POLYMER TYPE
FUEL CELL AND PROCESS FOR PRODUCING
THE SAME

1745 0430 17G8
RECEIVED

DEC 07 2001

TC 1700

TO OBTAIN ANY AUTHORIZED
FEE FOR THIS PAPER TO DEPOSIT
ACCOUNT NO. 88-0075.

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Assistant Commissioner for Patents,
Washington, DC 20231

Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 278589/2000, filed September 13, 2000 as acknowledged in the Declaration of this application.

A certified copy of said Japanese Patent Application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

Hiroya OKUMURA et al.

By Warren M. Cheek, Jr.
Warren M. Cheek, Jr.
Registration No. 33,367
Attorney for Applicants

WMC/dlk
Washington, D.C. 20006-1021
Telephone (202) 721-8200
Facsimile (202) 721-8250
October 10, 2001

09/950,081
0Kumura
2001-12554



本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 9月13日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-278589

出 願 人

Applicant(s):

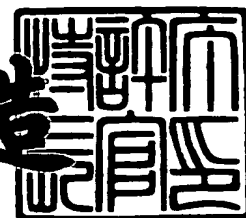
三井武田ケミカル株式会社

RECEIVED
DEC 07 2001
TC 1700

2001年 9月12日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3084189

【書類名】 特許願
 【整理番号】 P000108
 【提出日】 平成12年 9月13日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 H01M 8/02
 H01M 8/10

【発明者】
 【住所又は居所】 大阪市淀川区十三本町2丁目17番85号 武田薬品工業株式会社 化学品カンパニー内

【氏名】 奥村 浩也

【発明者】
 【住所又は居所】 大阪市淀川区十三本町2丁目17番85号 武田薬品工業株式会社 化学品カンパニー内

【氏名】 柴田 孝司

【特許出願人】
 【識別番号】 000002934
 【氏名又は名称】 武田薬品工業株式会社

【代理人】
 【識別番号】 100090686
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鍛田 充生
 【電話番号】 06-6361-6937

【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 009829

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9001563

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体高分子型燃料電池用セパレーターおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電剤とラジカル重合性熱硬化型樹脂とを含む燃料電池セパレーター用樹脂組成物。

【請求項 2】 ラジカル重合性熱硬化型樹脂が、少なくともラジカル重合性樹脂で構成されている請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 3】 ラジカル重合性熱硬化型樹脂が、ラジカル重合性樹脂及びラジカル重合性希釈剤で構成されている請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 4】 ラジカル重合性樹脂が、ビニルエステル系樹脂である請求項 2 記載の樹脂組成物。

【請求項 5】 ラジカル重合性樹脂が、ビスフェノール型エポキシ樹脂に（メタ）アクリル酸が付加したビニルエステル系樹脂である請求項 2 記載の樹脂組成物。

【請求項 6】 ラジカル重合性樹脂の二重結合当量が 200～1000 である請求項 2 記載の樹脂組成物。

【請求項 7】 ラジカル重合性熱硬化型樹脂の硬化物が、120℃以上のガラス転移温度を有する請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 8】 導電剤とラジカル重合性熱硬化型樹脂との割合（重量比）が、導電剤／ラジカル重合性熱硬化型樹脂＝55／45～95／5である請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 9】 導電剤が炭素粉末である請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 10】 炭素粉末と、複数の α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有するラジカル重合性ビニルエステル系樹脂と、 α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する単量体とを含み、ビニルエステル系樹脂と単量体との割合（重量比）が、前者／後者＝100／0～20／80であり、炭素粉末と、ビニルエステル系樹脂及び単量体の総量との割合（重量比）が、前者／後者＝60／40～95／5である請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 11】 請求項 1 記載の樹脂組成物で形成された固体高分子型燃料

電池用セパレーター。

【請求項 1 2】 請求項 1 記載の樹脂組成物を樹脂成形法で成形して請求項 1 1 記載のセパレーターを製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体高分子型燃料電池のセパレーターとして有用な樹脂組成物、その樹脂組成物で形成されたセパレーターおよびそのセパレーターの製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

固体高分子型燃料電池は、ポリテトラフルオロエチレン骨格などのフルオロカーボン骨格にスルホン酸基を導入したパーフルオロカーボンスルホン酸などのイオン交換膜（イオン伝導性高分子膜）からなる固体高分子の電解質膜と、この電解質膜の両側に配された 2 つの電極と、それぞれの電極に水素や酸素などのガスを供給するためのガス供給溝を設けたセパレーターと、これらのセパレーターの両側に配設された 2 つの集電体とから構成されている。

【 0 0 0 3 】

これらの構成材のうち、セパレーターには、ガス不透過性、低電気抵抗性（導電性）、耐硫酸性、高い機械強度等の性質が求められる。そこで、従来からチタンや黒鉛を材料とした板材を用い、この板材を切削加工などの機械加工によって成形する方法が検討されてきている。しかし、この方法では、量産性に欠け、工業的な実施が困難である。

【 0 0 0 4 】

また、特開平 1 0 - 3 3 4 9 2 7 号公報には、炭素粉末と熱硬化型樹脂（フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、フラン樹脂等）とを含む樹脂組成物を樹脂成形法で成形した固体高分子型燃料電池のセパレーターが開示されている。しかし、熱硬化型樹脂として使用されているフェノール樹脂は硬化が遅く、生産性が低い。例えば、この特許文献の実施例では 1 0 時間以上の後硬化を必要

としている。また、フェノール樹脂の硬化に伴って、水蒸気などのガスが発生するため、硬化物に反りが生じるとともに、ガス不透過性が低下する。

【0005】

さらに、特開平4-267062号公報には、ステンレス鋼又は銅で構成された燃料電池用ガスセパレーターが開示されている。しかし、これらの金属の材質では工業的な生産性は高いものの、燃料として用いる水素ガスと長時間接触する際、材料劣化が起こるため、電池特性が急激に悪くなる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、燃料電池（特に固体高分子型燃料電池）に適したセパレーターと、このセパレーターを工業的に有利に製造する方法を提供する。

【0007】

また、本発明の他の目的は、ガス不透過性、低電気抵抗性、耐久性、耐酸性（耐硫酸性など）及び高い機械強度を示す固体高分子型燃料電池用セパレーターと、このセパレーターを簡便かつ効率よく得ることができる方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、導電剤とラジカル硬化性熱硬化型樹脂とを組み合わせることで、セパレーターに求められる材料的な特性と、工業的な生産性とを兼ね備えた燃料電池用セパレーターが見出され、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明の燃料電池セパレーター用樹脂組成物は、導電剤とラジカル重合性熱硬化型樹脂とを含む。前記ラジカル重合性熱硬化型樹脂は、少なくともラジカル重合性樹脂（特に、ラジカル重合性樹脂及びラジカル重合性希釈剤）で構成されていればよい。耐酸性（耐硫酸性など）、機械物性及び成形性の点から、前記ラジカル重合性樹脂としては、ビニルエステル系樹脂（特に、ビスフェノール型エポキシ樹脂に（メタ）アクリル酸が付加したビニルエステル系樹脂）が

好ましい。架橋性の点から、ラジカル重合性樹脂の二重結合当量が 2 0 0 ~ 1 0 0 0 程度であり、セパレーターの使用温度との関係から、ラジカル重合性熱硬化型樹脂が 1 2 0 ℃ 以上のガラス転移温度を有するのが好ましい。導電剤とラジカル重合性熱硬化型樹脂との割合（重量比）は、導電剤／ラジカル重合性熱硬化型樹脂 = 5 5 / 4 5 ~ 9 5 / 5 程度である。前記導電剤としては、炭素粉末が好ましい。前記樹脂組成物は、特に、炭素粉末と、複数の α , β -エチレン性不飽和二重結合を有するラジカル重合性ビニルエステル系樹脂と、 α , β -エチレン性不飽和二重結合を有する単量体とを含み、ビニルエステル系樹脂と単量体との割合（重量比）が、前者／後者 = 1 0 0 / 0 ~ 2 0 / 8 0 であり、炭素粉末と、ビニルエステル系樹脂及び単量体の総量との割合（重量比）が、前者／後者 = 6 0 / 4 0 ~ 9 5 / 5 であってもよい。

【 0 0 1 0 】

本発明には、前記樹脂組成物で形成された固体高分子型燃料電池用セパレーター（カーボンセパレーターなど）も含まれる。このセパレーターは、ガス不透過性、耐食性及び耐久性に優れている。また、前記樹脂組成物は、成形性に優れている。そのため、本発明は、前記樹脂組成物を樹脂成形法で成形して前記セパレーター（カーボンセパレーターなど）を製造する方法も含む。

【 0 0 1 1 】

【発明の実施の形態】

〔導電剤〕

導電剤としては、主としてセパレーターの電気抵抗を下げることに寄与する限り、種々の成分、例えば、炭素粉末（慣用の人造黒鉛粉末、膨張黒鉛粉末、天然黒鉛粉末、コークス粉、導電性カーボンプラック等）、炭素繊維、金属粉末等が使用できる。これらの導電剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。通常、炭素粉末などの粉末状導電剤が使用される。これらの導電剤は高充填するため、粒度を調整した粉末や、あらかじめ表面処理した粉末を使用することもできる。

【 0 0 1 2 】

導電剤（特に炭素粉末）の平均粒径は、ラジカル重合性熱硬化型樹脂の割合と

密接な関係を有し、一概に規定できないが、通常、 $10\text{ nm}\sim 100\text{ }\mu\text{ m}$ 、好ましくは $20\text{ nm}\sim 80\text{ }\mu\text{ m}$ 、さらに好ましくは $20\text{ nm}\sim 50\text{ }\mu\text{ m}$ 程度である。

【0013】

〔ラジカル重合性熱硬化型樹脂〕

ラジカル重合性熱硬化型樹脂は、少なくともラジカル重合性樹脂で構成されており、ラジカル重合性樹脂単独で構成してもよい。ラジカル重合性樹脂としては、 α 、 β -エチレン性不飽和結合（重合性不飽和結合）を有する樹脂又はオリゴマー、例えば、ビニルエステル系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、ウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート等が使用できる。これらのラジカル重合性樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。ラジカル重合性樹脂は、通常、複数の α 、 β -エチレン性不飽和結合を有している。

【0014】

（1）ビニルエステル系樹脂

ビニルエステル系樹脂（エポキシ（メタ）アクリレートなど）は、エポキシ基と α 、 β -エチレン性不飽和化合物のカルボキシル基との開環付加反応生成物であって、末端に（メタ）アクリロイル基などの α 、 β -エチレン性不飽和結合を持つオリゴマーであり、例えば、分子内に1官能以上のエポキシ基を有する化合物と、不飽和一塩基酸などのカルボキシル基含有エチレン性化合物との反応生成物が例示できる。

【0015】

分子内に1官能以上のエポキシ基を有する化合物には、エポキシ樹脂や、分子内にエポキシ基及び（メタ）アクリロイル基を有する化合物が含まれる。

【0016】

エポキシ樹脂としては、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、シクロヘキセン環の二重結合がエポキシ化された脂環式エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、共重合型エポキシ樹脂等が例示できる。

【0017】

グリシジルエーテル型エポキシ樹脂としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂

〔例えば、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂等のビス（ヒドロキシフェニル） C_{1-10} アルカン骨格を有する樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂等〕、ノボラック型エポキシ樹脂（例えば、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等）、脂肪族型エポキシ樹脂（例えば、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、プロピレングリコールモノ乃至ジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールモノ乃至テトラグリシジルエーテル等）、単環式エポキシ樹脂（例えば、レゾルシングリシジルエーテルなど）、複素環式エポキシ樹脂（例えば、トリアジン環を有するトリグリシジルイソシアヌレート、ヒダントイン環を有するヒダントイン型エポキシ樹脂等）、テトラキス（グリシジルオキシフェニル）エタン等が例示できる。

【0018】

グリシジルエステル型エポキシ樹脂としては、例えば、ジグリシジルフタレート、ジグリシジルテレフタレート、ジメチルグリシジルフタレート、ジグリシジルテトラヒドロフタレート、ジグリシジルヘキサヒドロフタレート等が例示できる。

【0019】

脂環式エポキシ樹脂としては、例えば、アリサイクリックジエポキシアセタール、アリサイクリックジエポキシアジペート、アリサイクリックジエポキシカルボキシレート、ビニルシクロペンタジエンジオキシド、ビニルシクロヘキセンモノ乃至ジオキシド等が例示できる。

【0020】

グリシジルアミン型エポキシ樹脂としては、例えば、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルアミノフェノール、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルトルイジン等が例示できる。

【0021】

共重合型エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA骨格とビスフェノールF骨格とを有する共重合体などが例示できる。

【0022】

これらのエポキシ樹脂は、必要により、ハロゲン原子（臭素、塩素等）を有す

るハロゲン化エポキシ樹脂であってもよい。なお、エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、特開平9-110948号公報を参照できる。

【0023】

前記エポキシ樹脂のエポキシ当量は、炭素粉末の粒径によって好ましい範囲が異なり、特に限定されないが、 $50 \sim 5000 \text{ g/eq}$ 、好ましくは $100 \sim 1000 \text{ g/eq}$ 、さらに好ましくは $150 \sim 500 \text{ g/eq}$ （特に、 $170 \sim 250 \text{ g/eq}$ ）程度である。

【0024】

分子内にエポキシ基と（メタ）アクリロイル基とを有する化合物としては、グリシジル（メタ）アクリレート、メチルグリシジル（メタ）アクリレートなどの C_{1-4} アルキルグリシジル（メタ）アクリレート、4-（メタ）アクリロイルオキシメチルシクロヘキセンオキシドなどの（メタ）アクリロイルオキシ C_{4-6} アルケニレンオキシド等が例示できる。

【0025】

これらのエポキシ基含有化合物のうち、グリシジルーエーテル型エポキシ樹脂、飽和又は不飽和炭化水素環や複素環を有するエポキシ樹脂、特に、ビスフェノール型エポキシ樹脂が好ましい。ビスフェノール型エポキシ樹脂（ビスフェノールA型エポキシ樹脂など）は、低粘度であるため、導電剤の割合を高めることができ、耐酸性（耐硫酸性）の観点からも好ましい。また、ビスフェノール型エポキシ樹脂を用いると、前記性質から、樹脂組成物の成形性を高めることができ、成形品の機械的強度を改善できる。

【0026】

不飽和一塩基酸などのカルボキシル基含有エチレン性化合物としては、例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸等の不飽和モノカルボン酸、多塩基酸無水物と分子内に（メタ）アクリロイル基及び活性水素原子（ヒドロキシル基など）を有する化合物との反応物が挙げられる。

【0027】

多塩基酸無水物としては、無水マレイン酸、無水コハク酸等の脂肪族ジカルボン酸無水物、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタ

ル酸等の芳香族ジカルボン酸無水物が挙げられる。(メタ)アクリロイル基及び活性水素原子を有する化合物としては、モノヒドロキシ化合物[例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシC₂₋₆アルキル(メタ)アクリレートなど]、(メタ)アクリル酸と多価アルコールとの反応物[トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート等]等が挙げられる。

【0028】

これらのカルボキシル基含有エチレン性化合物のうち、不飽和モノカルボン酸、特に(メタ)アクリル酸が好ましい。

【0029】

エポキシ化合物に対するカルボキシル基含有エチレン性化合物の割合(モル比)は、カルボキシル基/エポキシ基=0.8/1~1.2/1、好ましくは0.9/1~1.1/1程度である。

【0030】

エポキシ基とカルボキシル基との開環付加反応は、慣用の条件で行うことができ、例えば、トリアルキルアミン、ジメチルベンジルアミンなどの3級アミン類、トリフェニルフォスフィンなどのフォスフィン類を触媒として、80~150℃程度の反応温度で、1~10時間程度反応させてもよい。

【0031】

また、樹脂の成形時に増粘させる必要などがある場合には、エポキシ基とカルボキシル基との反応により生じたヒドロキシル基に無水多価カルボン酸を付加させて、カルボキシル基を生成させ、アルカリ増粘可能なビニルエステル系樹脂としてもよい。

【0032】

(2) 不飽和ポリエステル系樹脂

不飽和ポリエステル系樹脂としては、不飽和多塩基酸と、ポリオールと、必要により飽和多塩基酸との反応生成物が使用できる。多塩基酸としては、通常、ジカルボン酸又はその反応性誘導体を使用される。

【0033】

不飽和多塩基酸としては、無水マレイン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸等の C_{4-6} 脂肪族不飽和多塩基酸又はその無水物などが例示できる。

【0034】

飽和多塩基酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸等の C_{2-10} 脂肪酸飽和多塩基酸；イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸、無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の C_{8-12} 芳香族多塩基酸又はその酸無水物；1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘット酸、無水ナジン酸等の C_{8-10} 脂環族多塩基酸又はその無水物等が例示できる。

【0035】

多塩基酸中の不飽和多塩基酸の割合は、例えば、25～100モル%、好ましくは30～100モル%、さらに好ましくは50～100モル%程度である。

【0036】

ポリオールとしては、 C_{2-12} アルキレングリコール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等）、ポリオキシ C_{2-4} アルキレングリコール（例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等）、芳香族ジオール（例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールA- C_{2-4} アルキレンオキシド付加物等）等が例示できる。

【0037】

エステル化反応は、慣用の方法、例えば、不活性ガス雰囲気中、エステル化触媒の存在下、常圧又は減圧下、70～120℃程度の温度で生成する水を反応系から除去しながら行うことができる。

【0038】

多塩基酸とポリオールとの割合（モル比）は、通常、多塩基酸のカルボキシル基／ポリオールのヒドロキシル基＝0.7／1～1.3／1、好ましくは0.8／1～1.2／1程度となる割合である。

【0039】

(3) ウレタン (メタ) アクリレート

ウレタン (メタ) アクリレートとしては、末端にイソシアネート基を有するポリウレタンオリゴマーと、前記のヒドロキシ C_{2-6} アルキル (メタ) アクリレートとの反応生成物を使用できる。

【0040】

ポリウレタンオリゴマーとしては、ジオール成分に対して過剰量のジイソシアネート成分を用いた慣用のポリウレタンオリゴマーが使用でき、例えば、ジイソシアネート成分 (トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート等) と、ジオール成分 (C_{2-12} アルキレングリコール、ポリオキシ C_{2-4} アルキレングリコールなどのポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール等) との反応生成物が例示できる。

【0041】

ウレタンオリゴマーのイソシアネート基に対するヒドロキシル基の割合 (モル比) は、ヒドロキシル基/イソシアネート基 = 0.7/1 ~ 1.2/1、好ましくは 0.8/1 ~ 1.1/1、さらに好ましくは 0.9/1 ~ 1/1 程度である。

【0042】

ウレタン化反応は、慣用の方法、例えば、触媒の存在下、不活性ガス雰囲気中、50 ~ 100℃程度の温度で行う。

【0043】

(4) ポリエステル (メタ) アクリレート

ポリエステル (メタ) アクリレートとしては、末端にヒドロキシル基又はカルボキシル基を有するポリエステルオリゴマーと、前記 (メタ) アクリル酸又はヒドロキシ C_{2-6} アルキル (メタ) アクリレートやグリシジル (メタ) アクリレー

トとの反応生成物が使用できる。

【0044】

ポリエステルオリゴマーは、直鎖状であってもよく、前記不飽和ポリエステルの構成モノマーの他、多価アルコール（例えば、グリセリンなど）を用いることにより、分岐鎖状であってもよい。ポリエステルオリゴマーは、多塩基酸（特に飽和多塩基酸）とポリオールとの割合を調整し、前記と同様のエステル化反応により得ることができる。

【0045】

（メタ）アクリル酸又はヒドロキシ C_{2-6} アルキル（メタ）アクリレートやグリシジル（メタ）アクリレートの使用量は、ポリエステルオリゴマーのヒドロキシ基又はカルボキシ基1モルに対して、0.8～1.2モル、好ましくは0.9～1.2モル程度である。

【0046】

これらのラジカル重合性樹脂のうち、高い耐酸性（耐硫酸性など）及び機械物性を有し、成形流動性に優れる点から、ビニルエステル系樹脂、特にビスフェノール型エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸との反応生成物が好ましい。

【0047】

ラジカル重合性樹脂中の二重結合当量は、200～1000、好ましくは200～800、さらに好ましくは200～650程度である。二重結合当量が小さすぎると、架橋密度が非常に高い硬化物が生成し、もろく、工業的に使用することは難しい。逆に、二重結合当量が大きすぎると、十分な架橋を得ることができず、十分な耐熱性、機械物性等を得ることが難しくなる。

【0048】

なお、ビニルエステル系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、ポリウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート等のラジカル重合性樹脂の酸価は、0.1～5、好ましくは0.5～3程度である。

【0049】

（ラジカル重合性希釈剤）

前記ラジカル重合性樹脂は、低粘度化や架橋密度の調製などのため、分子内に

少なくとも1つの二重結合（特に α ， β -エチレン性不飽和結合）を有する反応性希釈剤（ラジカル重合性希釈剤）で希釈して用いることが好ましい。

【0050】

ラジカル重合性希釈剤としては、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸等の不飽和カルボン酸；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ドデシル等の不飽和カルボン酸 C_{1-12} アルキルエステル；（メタ）アクリル酸グリシジルなどの不飽和カルボン酸グリシジルエステル；（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチルなどの不飽和カルボン酸ヒドロキシ C_{2-8} アルキルエステル；（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロニトリル、ビニルピロリドン等の窒素含有単量体；スチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、p-tert-ブチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート等の C_{2-8} アルキレングリコール不飽和カルボン酸エステル；ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレートなどのポリオキシアルキレングリコール不飽和カルボン酸エステル；トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリレート類を挙げることができる。これらの希釈剤のうち、成形性及び経済性の点から、芳香族ビニル化合物、特にスチレンが好ましい。これらの希釈剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0051】

ラジカル重合性樹脂とラジカル重合性希釈剤との割合（重量比）は、通常、ラジカル重合性樹脂／ラジカル重合性希釈剤＝100／0～20／80程度の範囲から選択でき、90／10～20／80、好ましくは90／10～40／60、さらに好ましくは90／10～55／45程度である。より高い耐熱性を発現させるためには、希釈剤の割合を低減するのが有利である。

【0052】

導電剤とラジカル重合性熱硬化型樹脂との割合（重量比）は、導電剤／ラジカ

ル重合性熱硬化型樹脂 = 55/45 ~ 95/5、好ましくは 60/40 ~ 95/5、さらに好ましくは 65/35 ~ 92/8（特に 70/30 ~ 90/10）程度である。導電剤の割合が少なすぎると、導電性が改良されず、導電剤の割合が多すぎると、成形流動性が不十分となり、成形が困難となる。

【0053】

なお、導電剤とラジカル重合性樹脂との割合（重量比）は、導電剤/ラジカル重合性樹脂 = 70/30 ~ 95/5、好ましくは 85/15 ~ 95/5 程度である。

【0054】

ラジカル重合性熱硬化型樹脂には、硬化物としてのセパレーターの物性、例えば、靱性、耐衝撃性等の改良のため、ゴム成分を添加してもよい。ゴム成分としては、液状ゴム又はその変性物〔例えば、カルボキシル基末端アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）、エポキシ基末端NBR、ビニル基末端NBR等〕、微粒子状ゴム（例えば、架橋アクリル微粒子など）等が挙げられる。ゴム成分の使用量は、ラジカル重合性熱硬化型樹脂 100 重量部に対して、通常、1 ~ 30 重量部程度である。

【0055】

〔硬化剤及び硬化促進剤〕

本発明の樹脂組成物は、ラジカル重合性熱硬化型樹脂の硬化に使用される慣用の硬化剤および必要に応じて慣用の硬化促進剤を添加することによって容易に硬化させることができる。

【0056】

硬化剤としては、例えば、脂肪族過酸化物（メチルエチルケトンパーオキシド、*t*-ヘキシルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート、ジ*t*-ブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等）、芳香族過酸化物（ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等）、脂環族過酸化物（シクロヘキサノンパーオキシドなど）等の有機過酸化物が例示できる。硬化剤の割合は、ラジカル重合性熱硬化型樹脂 100 重量部に対して、0.1 ~ 5

重量部、好ましくは 0.5～3 重量部程度である。

【0057】

硬化促進剤としては、金属塩（ナフテン酸コバルト、オクタン酸コバルト等のコバルト塩など）、アミン類（ジメチルアニリン、ジエチルアニリン等）、アセチルアセトン等が例示できる。硬化促進剤の割合は、ラジカル重合性熱硬化型樹脂 100 重量部に対して、0.01～3 重量部程度である。

【0058】

〔他の添加剤〕

本発明の樹脂組成物には、必要に応じて、充填剤（水酸化アルミニウム、ガラス粉末、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、クレー、ガラスバルーン等）、低収縮化剤（飽和ポリエステル、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルアセテート、架橋ポリスチレン、スチレンーブタンジエンブロック共重合体およびその水添物、酢酸ビニルースチレンブロック共重合体、（メタ）アクリル酸ースチレンブロック共重合体等）、重合禁止剤（ハイドロキノン、ｔーブチルカテコール等）、繊維強化剤（ガラス繊維、カーボン繊維等）、内部離型剤（ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛等の金属石鹸、シリコーン又はフッ素系有機化合物、リン酸系化合物等）、増粘剤（マグネシウム、カルシウム等の酸化物又は水酸化物等）等の慣用の添加剤を配合することもできる。

【0059】

〔硬化物のガラス転移温度〕

少なくともラジカル重合性樹脂で構成されたラジカル重合性熱硬化型樹脂（すなわち、ラジカル重合性樹脂単独、ラジカル重合性樹脂とラジカル重合性希釈剤とで構成された樹脂組成物）の硬化物のガラス転移温度は 120℃以上（特に 140～200℃程度）であることが好ましい。固体高分子型燃料電池は使用される上限温度が 100℃を超えることがあり、セパレーターもこの温度付近までガラス状で十分な弾性率を保持していることが好ましい。

【0060】

〔樹脂組成物の成形方法及び用途〕

本発明の樹脂組成物は、流動性、成形性が高く、慣用の樹脂成形法で成形する

ことができる。樹脂成形法としては、例えば、注型、圧縮成形等の慣用の成形方法が例示できる。より具体的には、所定の型内に樹脂組成物を注入し、加熱加圧することにより、成形体を得ることができる。特に、ラジカル反応を利用することにより、反りの生成を抑制でき、短時間内に均質な成形体を得ることができる。さらに、樹脂成形法により成形できるので、切削加工することなく、ガス流路としての溝を精度よく形成できる。なお、均質な成形体を得るため、樹脂組成物は、脱気又は脱泡することができる。

【 0 0 6 1 】

本発明の樹脂組成物の硬化物は、ガス不透過性、低電気抵抗性、耐酸性（耐硫酸性）及び高い機械強度を示し、樹脂成形法で簡便に成形できるため、電気・電子部品などの種々の用途に使用することができるが、燃料電池、特に、固体高分子電解質膜を備えた固体高分子型燃料電池用セパレーターとして有用である。

【 0 0 6 2 】

このセパレーターは、通常、平板状であり、水素ガスや酸化ガス（酸素などの酸素含有ガス）を供給するためのガス流路としての溝も形成されている。セパレーターの厚みは、1～10mm（特に3～10mm）程度であり、セパレーターには、1又は複数の溝が形成されていてもよい。

【 0 0 6 3 】

【発明の効果】

本発明の樹脂組成物で形成された硬化成形品は、導電剤を高い割合で充填できるため、高い導電性を示すとともに、機械的強度が高く、ガス透過性も低く、耐久性及び耐酸性（耐硫酸性など）も高い。さらに、本発明の樹脂組成物は、樹脂成形法で成形が可能であり、かつ流動性に優れたコンパウンドであるため、成形性にも優れる。従って、本発明の樹脂組成物は、燃料電池、特に固体高分子型燃料電池用セパレーター材料として好適である。

【 0 0 6 4 】

【実施例】

以下に、本発明の理解を助けるために、好適な実施態様について説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0065】

実施例 1

攪拌機、冷却管、窒素ガス導入装置および温度計を備えた4つ口フラスコに、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（東都化成（株）製、エポトートYD128、エポキシ当量187 g/e g）374 g、メタクリル酸172 g、トリフェニルフォスフィン0.2 g、熱重合禁止剤としてのハイドロキノン0.1 gを仕込み、120℃にて8時間反応させ、酸価が1.8のビニルエステル樹脂546 gを得た。このビニルエステル樹脂をスチレンモノマー364 gで希釈し、樹脂組成物を得た。

【0066】

この樹脂組成物180 gと人造黒鉛粉末（エスイーシー（株）製、SGL25、平均粒径25 μm）450 g、人造黒鉛粉末（エスイーシー（株）製、SGB20、平均粒径20 μm）850 g、t-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート（日本油脂（株）製、TBPB）3.6 gをよく混練し、脱気した後、300×300×8 mmの平型中で50 kg/cm²（4.9×10⁶ Pa）、150℃、2分間硬化させ平板を成形し、以下の物性評価を行った。結果を表1に示す。

【0067】

（電気抵抗）

JIS R 7202に準じて測定した。

【0068】

（曲げ強度）

3点曲げ法 JIS K 7203に準じて測定した。

【0069】

（ガス透過率）

ガス透過率は、窒素ガスを用いて測定され、下記式で表される。

【0070】

窒素ガス透過率＝窒素ガス透過量・試験片厚み／時間・断面積・差圧

（単位：cm²/sec・atm）。

【 0 0 7 1 】

(耐硫酸性)

5 0 重量 % 硫酸に、5 0 ° C で 1 ヶ月間浸漬した後の外観評価を以下の基準で評価した。

【 0 0 7 2 】

○ : 目視により外観上変化が認められない

× : 目視により外観上変化が認められる。

【 0 0 7 3 】

実施例 2

樹脂組成物 2 8 0 g と、人造黒鉛粉末 (S G B 2 0) 1 1 0 0 g とを用い、実施例 1 と同様にして平板を成形し、物性評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 4 】

実施例 3

樹脂組成物 4 5 0 g と、人造黒鉛粉末 (S G L) 5 0 0 g と、人造黒鉛粉末 (S G B) 2 0 0 g とを用い、実施例 1 と同様にして平板を成形し、物性評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 5 】

尚、使用したビニルエステル系樹脂組成物 1 0 0 g に t -ヘキシルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート (日本油脂 (株) 製、T B P B) 1. 5 g を加え、硬化させた硬化物のガラス転移温度 1 6. 0 ° C であった。

【 0 0 7 6 】

【表 1】

表 1

	電気抵抗 ($\mu \cdot \Omega \cdot \text{cm}$)	曲げ強度 (kg/mm^2)	ガス透過率 ($\text{cm}^2/\text{sec} \cdot \text{atm}$)	耐硫酸性
実施例 1	1000	4. 8	$< 10^{-6}$	○
実施例 2	1200	5. 4	$< 10^{-6}$	○
実施例 3	19600	6. 5	$< 10^{-6}$	○

【 0 0 7 7 】

表 1 の結果より、本発明の樹脂組成物で成形された平板は、電気抵抗性が低く、曲げ強度が高く、ガス透過率も低く、かつ耐硫酸性に優れる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 燃料電池（特に固体高分子型燃料電池）に適したセパレーターと、このセパレーターを工業的に有利に製造する方法を提供する。

【解決手段】 導電剤とラジカル硬化性熱硬化型樹脂とを含む樹脂組成物を樹脂成形法で成形することにより、固体高分子型燃料電池用セパレーターを調製する。導電剤は炭素粉末であってもよい。ラジカル重合性熱硬化型樹脂は、ラジカル重合性樹脂（特にビニルエステル系樹脂）及びラジカル重合性希釈剤で構成されていてもよい。ラジカル重合性樹脂の二重結合当量が200～1000程度であり、硬化物のガラス転移温度は120℃以上が好ましい。導電剤とラジカル重合性熱硬化型樹脂との割合（重量比）は、導電剤／ラジカル重合性熱硬化型樹脂＝55／45～95／5程度である。

【選択図】 なし

【書類名】 出願人名義変更届
【整理番号】 KB00-026
【提出日】 平成13年 6月14日
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】

【出願番号】 特願2000-278589

【承継人】

【識別番号】 501140544
【氏名又は名称】 三井武田ケミカル株式会社
【代表者】 西野 建一

【承継人代理人】

【識別番号】 100103517
【弁理士】
【氏名又は名称】 岡本 寛之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 045702
【納付金額】 4,200円

【提出物件の目録】

【包括委任状番号】 0107767

【物件名】 譲渡証書 1

【援用の表示】 平成4年特許願第063545号の出願人名義変更届に
添付のものを援用する。

【ブルーフの要否】 要

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002934]

1. 変更年月日	1992年 1月22日
[変更理由]	住所変更
住 所	大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号
氏 名	武田薬品工業株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [501140544]

1. 変更年月日	2001年 4月 6日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区霞ヶ関3-2-5
氏 名	三井武田ケミカル株式会社